

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-169001

(43)Date of publication of application : 22.07.1991

(51)Int.Cl.

H01F 1/20

B22F 1/02

G11B 5/842

(21)Application number : 01-307516

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 29.11.1989

(72)Inventor : MIYAUCHI MASAHIRO
ISHIGURO TADASHI

(54) DRY-PROCESS STABILIZATION OF METAL POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To secure and stabilize a high μ_s (magnetic saturation) while a good stability against oxidation is being kept by a method wherein the surface is oxidized uniformly up to a metastable state and, after that, heated and annealed.

CONSTITUTION: A magnetic metal powder which is composed mainly of iron is made to flow by using an inert gas at a constant temperature of room temperature to 120° C; oxygen gas is mixed continuously in such a way that an increase rate in the concentration of oxygen is 10 to 2000ppm/min. When a temperature inside a fluid layer reaches its peak and/or when oxygen is detected in a gas at the exit side, a supply operation of oxygen is stopped. After that, the temperature inside the layer is heated up to 150 to 600° C and is held for 0.2 to 24hrs; after that, the layer is cooled; the oxygen is mixed continuously by the same method. When the temperature inside the fluid layer reaches its peak and/or when the oxygen is detected in the gas at the exit side, the Concentration of oxygen is held. When the concentration of oxygen at the exit side and at the entrance side becomes equal and/or when the temperature inside the layer is lowered to a temperature at a start of a stabilization operation, the layer is cooled down to room temperature and the stabilization operation is finished. Thereby, a uniform and dense film is formed and a high μ_s and a high stability against oxidation are obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平3-169001

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月22日

H 01 F 1/20
B 22 F 1/02
G 11 B 5/842

G 7303-5E
A 7511-4K
7177-5D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 金属磁性粉末の乾式安定化方法

⑯ 特 願 平1-307516

⑰ 出 願 平1(1989)11月29日

⑱ 発 明 者 宮 内 雅 弘 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社
第1技術研究所内

⑱ 発 明 者 石 黒 忠 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社
第1技術研究所内

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 井上 雅生

明 細 書

1. 発明の名称

金属磁性粉末の乾式安定化方法

2. 特許請求の範囲

以下の工程により鉄を主体とする磁気記録用、微粒子金属磁性粉末を安定化することを特徴とする磁気記録用、微粒子金属磁性粉末の乾式安定化方法。

(イ) 常温～120℃の一定温度で金属磁性粉末を不活性ガスで流動させ、前記不活性ガス中に濃度の増加率が毎分10～2,000ppmとなるように酸素ガスを混合し、流動層内の温度がピークに達した時点および／または出側ガス中に酸素を検出した時点で酸素の供給を遮断する第一工程、

(ロ) 次いで、不活性ガスによる流動状態で、流動層の温度を150～800℃まで加熱し0.2～24時間保持したのち、常温～120℃まで冷却する第二工程、

(ハ) 次いで、前記不活性ガス中に濃度の増加率が毎分10～2,000ppmとなるよう酸素ガスを混合

し、流動層内の温度がピークに達した時点および／または出側ガス中に酸素を検出した時点で酸素濃度をその時点の混合酸素濃度に保持し、出側、入側の酸素濃度が等しくなった時点および／または層内温度が前記酸素ガス混合開始時の温度まで低下した時点で流動層の温度を常温まで冷却する第三工程。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明はSiO₂で表面処理された鉄を主体とする磁気記録用、金属磁性粉末の乾式安定化処理に関するものである。

従来の技術

鉄を主体とする磁気記録用金属磁性粉末は保磁力(Hc)、飽和磁化(σs)が大きく高密度記録が可能であり、今後の磁気記録の中核を成す材料として注目されている。しかしながらこの金属磁性粉末は酸化安定性が劣るという最大の欠点を有する。即ち、比表面積が大きく化学的に極めて活性であるために、発火の危険性や酸化による経

時劣化が大きい。またこれらの欠点は微粒子化した場合や SiO_2 で表面処理した場合に顕著になってくる。

しかしながら今後、磁気記録用金属磁性粉末は記録密度向上やノイズ低減のために微粒子化する傾向にあり、酸化安定性の問題がさらにクローズアップされてくるのが容易に予想される。そこで、微粒子化しても高 σ_s を保持し、かつ大気中に取り出しても発火せず、また経時劣化を抑制する安定化処理技術の確立が待ち望まれている。

これまでに様々な安定化方法が提案されており、その中でも不活性ガス中で加熱焼鈍することで酸化皮膜を結晶化させ、安定性を向上させる方法が知られているが(特開昭81-154112、特開昭82-112702、特開昭82-112703など)、加熱焼鈍中に酸化皮膜が再活性化されるため、再び安定化が必要となり、 σ_s が必要以上に低下する。そのため微粒子金属磁性粉末の安定化処理方法として満足できる方法とはいえない。本発明が解決しようとする課題

方法で酸素を混合し続ける。

流動層内の温度がピークに達した時点および/または出側ガス中に酸素を検出した時点で酸素濃度を保持し、出側、入側の酸素濃度が等しくなった時点および/または層内温度が安定化開始時の温度まで低下した時点で、室温まで冷却し安定化を終了する。

その結果、均一かつ緻密な酸化皮膜を形成し、高 σ_s 、高酸化安定性を付与する磁気記録用微粒子金属磁性粉末の安定化方法である。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明において、金属磁性粉末を均一に酸化するためには、適正な流動状態にあることが大切であり、そのため金属磁性粉末は造粒物を用いることが望ましい。この金属磁性粉末の造粒物の粒度範囲は $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ が適切である。すなわち粒度が $0.1 \mu\text{m}$ 未満では流動層外への飛散が著しく、逆に $5 \mu\text{m}$ 超では流動化の状態が悪く均一な酸化が出来ない。金属磁性粉末を流動化する際に使用する不活性ガスは He 、 Ne 、 Ar 、 CO_2 、 N_2 等があるが、通

常は N_2 ガスを用いるのが実用的である。従来の方法では、不活性ガス中で加熱焼鈍する事により安定性は向上するものの、再安定化による σ_s の低下は避けられず、微粒子化した場合に酸化安定性と σ_s を両立させることは極めて困難となってくる。

本発明は微粒子金属磁性粉末において、表面を準安定化状態まで均一に酸化した後に、加熱焼鈍することでこの問題を解決し、酸化安定性を良好に保ったまま高 σ_s を確保できる磁気記録用、微粒子金属磁性粉末の安定化方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

本発明は、鉄を主体とする金属磁性粉末を常温 $\sim 120^\circ\text{C}$ の一定温度で不活性ガスで流動させ、酸素濃度の増加率が毎分 $10 \sim 2000 \text{ ppm}$ となるように酸素ガスを混合し続け、流動層内の温度がピークに達した時点および/または出側ガス中に酸素を検出した時点で酸素の供給を遮断する。

その後、層内温度を $150 \sim 800^\circ\text{C}$ まで加熱し $0.2 \sim 24$ 時間保持した後に冷却し、前述と同様の

常は N_2 ガスを用いるのが実用的である。

次に流動層内の温度が常温 $\sim 120^\circ\text{C}$ で一定となるように流動層外周の温度を制御する。この時の温度が安定化開始温度であり、金属磁性粉末表面の酸化量を決定し、 σ_s をコントロールする上で極めて重要である。この際の温度が常温より低くなると表面酸化が充分に行なわれず、この後の加熱焼鈍による結晶化の効果が十分発揮されない。またこの時の温度が 120°C 超では表面酸化が必要以上に進み高い σ_s は得られない。ここで常温とは $0 \sim 30^\circ\text{C}$ である。

次に、金属磁性粉末の造粒物を不活性ガスで流動化させ、ここに酸素ガスあるいは空気を混合していき金属磁性粉末表面を徐酸化する。この酸化方法が本発明の第1工程である。すなわち、流動層外周の温度を一定に保ちながら、酸素濃度の増加率が一定となるように、不活性ガスに酸素ガスまたは空気を混合していく。

ここで酸素濃度増加率は毎分 $10 \sim 2000 \text{ ppm}$ とするのが好ましい。酸素濃度増加率が毎分 10 ppm 未

満では安定化に長時間を要し実用的ではない。逆に酸素濃度増加率が毎分2000ppm 超では酸化にむらが生じて効果的な安定化ができず、高い σ_s が得られない。

このようにして徐酸化を続けて行くと、その温度において金属磁性粉末が準安定化するに要する酸化皮膜を形成したところで、酸化速度は自動的に減速する。つまり上昇してきた流動層内の温度が低下し、同時に排出ガス中に酸素が検出されるため、準安定化状態に達したことが極めて容易に判断できる。

この準安定化状態とは、ほとんどの酸化皮膜は完成しているが、部分的に活性点が残存している状態である。大気中に安定に取り出すためにはさらに酸化が必要であり、この傾向は金属磁性粉末が SiO_2 で表面処理されている場合に顕著に現れる。

準安定化状態まで酸化した後不活性ガス中で加熱焼鈍することが本発明の第2工程であり、酸化安定性を高く保ち、 σ_s を向上することができ

い、温度ピークおよび/または排出ガス中に酸素を検出した時点で入側酸素濃度を保定し、排出酸素濃度が入側酸素濃度と等しくなった時点で、流動層の温度を常温まで冷却し安定化処理を終了する。この工程により σ_s を高く保つことができる。

尚、第1工程の酸化が不十分でも、第3工程を完全に行えば、本発明の目的が達成される。

このように準安定化状態まで初期安定化し、その後不活性ガス中で加熱焼鈍後、再安定化することにより、均一かつ緻密な酸化皮膜を有し σ_s が高く、耐食性の良好な金属磁性粉末を製造することができる。

実施例1

安定化に用いた流動層は内径40mmのバイレックスガラス製であり、目皿にはガラスフィルターを使用している。この流動層は2重管になっており、外側にジャケットを設け、恒温水槽より温水を循環させることで流動層内の温度制御を行な

る。すなわち、焼鈍前の初期酸化が不十分の場合、つまり準安定化状態となる前に初期酸化を終了した場合は、加熱焼鈍により得られる安定性の向上効果が小さい。逆に初期酸化が過剰の場合、つまり準安定化状態よりも酸化が進んでから加熱焼鈍した場合は、酸化安定性は向上するが、加熱焼鈍後の再安定化のために σ_s が低下してしまう。

加熱焼鈍温度は150～600℃が適当である。

150℃未満では加熱焼鈍の効果が得られ難く、逆に600℃超では粒子が焼結し、形状を悪化させてしまう。加熱焼鈍時間は温度によって決定されるが、0.2～24時間が適当である。これが0.2時間未満では加熱焼鈍の効果が現れにくく、逆に24時間超では実用的ではない。

加熱焼鈍することで金属磁性粉末の酸化皮膜は結晶化するが、酸素の拡散等が起こり再び活性になるため、加熱焼鈍後に再安定化する第3工程が必要である。この再酸化は加熱焼鈍後、常温～120℃まで冷却したのち第1工程と同様の方法で行な

う。

還元直後の粒度範囲0.25～0.5mmの金属磁性粉末の造粒物28gを、大気に触れさせることなく安定化に用いる流動層に移送した。ここで使用した金属磁性粉末は長軸0.15 μm の微粒子であり、 SiO_2 で表面処理し、480℃で還元したものである。この金属磁性粉末の安定化処理前の磁気特性は、トルエンに浸漬し、自然風乾した状態で、Hc17140e、 σ_s 144emu/g、角型比0.52であった。

まず第1工程として、流動層内の温度を80℃に保ち、10 l/min で窒素ガスを吹き込むことで強磁性金属粉末を良好な流動状態とした。次いで、この窒素ガスに空気を毎分10 ml/min （酸素濃度増加率0.02%/min）で混合し続けた。安定化開始後28分で流動層内の温度は73℃でピークに達し、排出の酸素濃度が検出された。この時の入側酸素濃度は0.52%であった。

この時点で空気の導入を中止し、第2工程として、流動層の温度を400℃まで昇温し1時間加熱焼鈍した。

その後、再び流動層の温度を80℃とし、第3工程として前記第1工程と同様の方法で再安定化を行なった。再安定化開始後12分で流動層内の温度は84℃でピークに達し、出側の酸素濃度が検出された。この時の入側酸素濃度は0.24%であった。この時点で入側酸素濃度を0.24%で10分保定し、出側酸素濃度が0.22%となったところで流動層を室温(15℃)まで冷却し安定化処理を終えた。

実施例2

加熱焼鈍温度を300℃とした以外は実施例1と同様の方法で安定化処理を行なった。

実施例3

初期酸化を酸化開始後15分(酸素濃度0.3%)で打ち切った以外は、実施例1と同様の方法で安定化処理を行なった。この時、再安定化には21分を要した。

実施例4

安定化開始温度を24℃とした以外は、実施例1と同様の方法で安定化処理を行なった。この時、初期安定化には20分、再安定化には17分を要した。

発明の効果

本発明の方法により、微粒子化された金属磁性粉末においても、高 σ_s 、かつ高酸化安定性を付与する安定化処理が可能となり、発火の危険性がなく、磁気特性が優れ、経時劣化の少ない酸化皮膜を有する金属磁性粉末が得られた。また本発明による方法は安定化処理の終点判定が極めて容易であり、しかも短時間で処理を終了できるために工業的スケールでの実施においても実用的な方法である。

代理人弁理士 井 上 雅 生

た。

比較例1

実施例1の第1工程と同様の方法で安定化を行い、温度ピークに達したところで入側酸素濃度を一定に保ち、出側酸素濃度入側酸素濃度と等しくなった後に流動層を室温まで冷却し安定化を終了した。

第1表に、各実施例および比較例の方法で得られた、酸化皮膜を有する金属磁性粉末のVSMによる最大印加磁場10kOeでの磁気特性、DTAを用いた昇温速度10℃/minでの発火点、および80℃、相对湿度90%、1週間後の σ_s を示した。

第1表

	Hc(Oe)	σ_s (emu/g)	発火点 (℃)	耐性試験後 σ_s
実施例1	1714	142	87	100
実施例2	1732	142	85	97
実施例3	1735	140	84	98
実施例4	1720	141	84	97
比較例1	1725	135	95	93